ZUR KENNTNISS

DES

p-DIOXYCHINONS

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

GUSTAV HASTERLIK

CHLUMEC - OESTERREICH-UNGARN.

BASEL

BUCHDRUCKEREI KREIS

1891.

ZUR KENNTNISS

DES

p-DIOXYCHINONS

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

GUSTAV HASTERLIK

CHLUMEC - OESTERREICH-UNGARN.

BASEL

BUCHDRUCKEREI KREIS

1891.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548817_0061

Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1890 und im Wintersemester 1890/91 im Universitäts-Laboratorium Basel ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Piccard, für sein reges Interesse an der Arbeit, und Herrn Prof. Nietzki für die Anregung und den bewährten Rath, den er mir während meines Studiums stets zu Theil werden liess, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Bei der Einwirkung von o-Diaminen auf o-Diketone erhält man Körper, welche die Gruppe $<\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}>$ enthalten. Es treten hier die Sauerstoffatome des o-Diketons mit den zwei Wasserstoffatomen des o-Diamins unter Bildung von Wasser aus, wie es durch das nachfolgende Schema ausgedrückt wird:

$$R<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}O{=}C{-}R\\|\\O{=}C{-}R\end{matrix} = R\begin{matrix}{-}N{-}C{-}R\\|\\{-}N{-}C{-}R\end{matrix} + {}_2H_2O$$

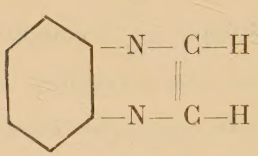
Der einfachste Repräsentant dieser Classe ist das von O. Hinsberg entdeckte Chinoxalin, welches bei der Einwirkung von Glyoxal auf o-Phenylendiamin entsteht.

Dieser Körper ist die Stammsubstanz einer ganzen Reihe von Verbindungen, welche alle die Gruppe $<\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}>$ in Endstellung enthalten, und welche nach dem Vorschlag von O. Hinsberg mit dem allgemeinen Namen «Chinoxaline» bezeichnet werden.

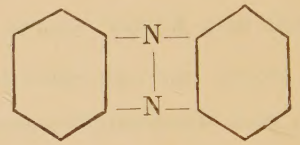
Andererseits können wir auch auf dieselbe Weise Körper erhalten, welche ebenfalls die Gruppe $<\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}>$ enthalten, jedoch zwischen rein aromatischen Resten, wenn wir einerseits sowohl von einem aromatischen o-Diamin,

als auch von einem aromatischen o-Diketon ausgehen. Diesen Körpern wurde zum Unterschied von den Chinoxalinen der Name Phenazine gegeben. Das nachfolgende Schema soll zur Erläuterung des Gesagten dienen:

Chinoxalin:

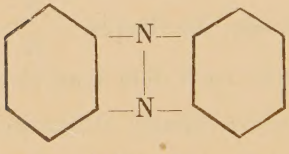


Phenazin:

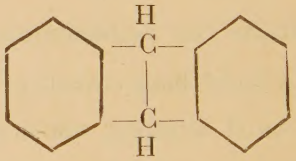


Der einfachste Repräsentant der Phenazinreihe ist das Phenazin selbst, welches auf verschiedenen Wegen dargestellt wurde.

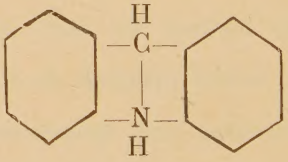
Sowohl in den Chinoxalinen als auch in den Azinen bildet die Azingruppe einen neuen sechsgliedrigen Ring, durch denselben wird bei den Azinen eine Analogie der Constitution mit dem Anthracen und Acridin hervorgerufen:



Phemazin.



Anthracen.



Acridin.

Ausser dem Phenazin selbst sind noch das Toluphenazin,[1]) das Naphtophenazin,[2]) die Tolunaphtazine, das Pheno- und Toluanthrazin, das $\alpha\beta$-Naphtazin[3]) dargestellt worden.

In den Azinen ist die Azingruppe selbst die chromophore Gruppe, jedoch sind die einfachsten Azine an und für sich keine Farbstoffe, sondern nur schwach gefärbte Körper von meist gelber Farbe. Sie besitzen einen schwach basischen Charakter, die entstehenden Salze werden schon durch Wasser zerlegt. Durch die Einführung einer und auch zweier Hydroxylgruppen wird auf das Färbevermögen der Azine kein grosser Einfluss geübt.

O. N. Witt stellte durch Schmelzen der Diphenylnaphtazinsulfosäure ein Monooxyazin dar, welches er mit dem Namen Eurhodol bezeichnete, Fischer und Hepp erhielten ein Dioxyphenazin durch Erhitzen von Diamidophenazin mit concentrirter Salzsäure auf 200° unter Druck im geschlossenen Rohre.

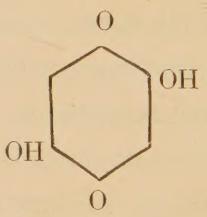
Die Dioxyphenazine sind in der Färbung ähnlich den Eurhodinen, sie besitzen sowohl Basen als Phenolcharakter. Ihre Fähigkeit, leicht zu sublimiren, haben sie mit den

---

[1]) Berichte 19. 726.
[2]) Berichte 20. 572.
[3]) Berichte 19. 2795.

Phenazinen gemein. Sie liefern zwei Reihen von Salzen. Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, lösen sie sich mit rother Farbe, welche durch Zusatz von Wasser sofort in gelb umschlägt.

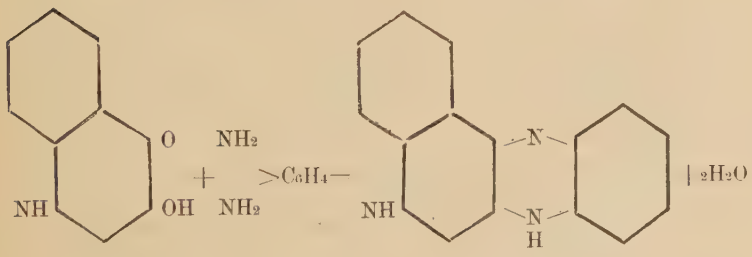
Zweck vorliegender Arbeit war es nun, durch Einwirkung von o-Diaminen auf Dioxychinon, Dioxyphenazine darzustellen. Das Dioxychinon wurde nach dem von seinen Entdeckern Nietzki und Schmidt angegebenen Verfahren aus dem Typkeschen Diamidoresorcin durch Ueberführung desselben in Diimidoresorcin und Behandeln des letzteren mit Kalilauge dargestellt. Ihm kommt die nachstehende Formel zu:



Dioxychinon und o-Phenylendiamin.

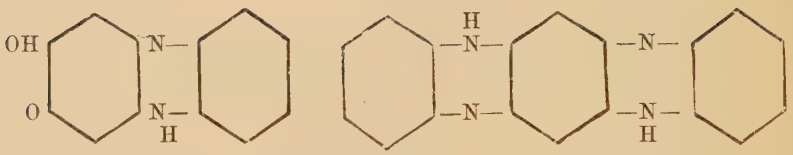
Dioxyphenazin.

Kehrmann giebt in den Berichten XXIII, 2452 an, dass o-Phenylendiamin auf Oxynaphtochinonimid unter Bildung des von Fischer und Hepp dargestellten a-Amidonaphtophenazin einwirke, wie es durch das nachstehende Schema veranschaulicht wird:



Da nun im Dioxychinon je eine Hydroxylgruppe zu den Chinonsauerstoffen in Orthostellung sich befindet, so sollten hier, analog der vorher beschriebenen Reaction, bei der Einwirkung von o-Phenylendiamin auf Dioxychinon, Körper von folgender Constitution entstehen:

I



Wie schon einmal erwähnt, stellten Fischer und Hepp ein Dioxyphenazin dar durch Erhitzen von Diamidophenazin mit concentrirter Salzsäure auf 200° im zugeschlossenen Rohr, welchem die Constitution:

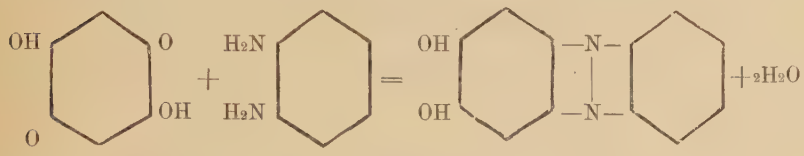
II

zukommt.

Betrachten wir die Constitutionsformel I und II mit einander, so sehen wir, dass Formel II aus I entsteht, wenn das Wasserstoffatom der Imidgruppe zum Chinon Sauerstoff hinüberwandern lassen. Es war daher interessant zu erfahren, ob das durch die Einwirkung von o-Phenylendiamin auf Dioxychinon dargestellte Dioxyphenazin sich als isomer oder als identisch mit dem von Fischer und Hepp dargestellten erweisen würde.

Im Nachfolgenden soll nun an passender Stelle gezeigt werden, dass wirklich die Identität dieser beiden

Dioxyphenazine eingetreten ist, und das nachfolgende Schema die eintretende Reaction veranschaulicht:



Vermischt man die wässrige Lösung des salzsauren o-Phenylendiamins mit der alkoholischen Lösung des Dioxychinons, so tritt, sobald nur ein Tropfen der Dioxychinonlösung einläuft, eine intensive Rothfärbung ein. Nach längerem Stehen scheidet sich das Dioxyphenazin in Form schöner gelbrother Nädelchen ab, welche zur Reinigung mehreremals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Sie enthalten ein halbes Molecül Krystallwasser, welches beim Trocknen auf 100° nur sehr langsam und unvollständig entweicht. Das Dioxyphenazin ist sowohl in verdünntem Alkohol, als auch in Eisessig, Ammoniak, verdünnten Alkalien leicht löslich, schwieriger in Essigäther.

Es sublimirt sehr leicht beim Erwärmen unter Entwicklung eines rothen Dampfes, der sich an den kälteren Stellen in Form prachtvoll tiefblau metallisch schimmernden Nädelchen absetzt.

0,1640 gr. Substanz gaben 0,3895 gr. Kohlensäure,
0,0623 Wasser.

0,1250 gr. Substanz gaben bei 20°, und 731,5 mm Druck, 13,8 ccm. Stickstoff.

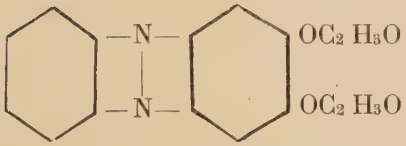
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12}H_8N_2O_2 + {}^1/_2$ aqua	
C = 64,81 %	65,15 %
H = 4,19 %	4,10 %
N = 12,43 %	12,67 %

Das Dioxyphenazin zeigt sowohl saure als basische Eigenschaften. Es liefert ein in prachtvoll grün schimmernden Nädelchen krystallisirendes Hydrochlorat, wenn man die alkoholische Lösung mit concentrirter Salzsäure versetzt. Ein in rothen Nadeln krystallisirendes schwefelsaures Salz erhält man auf ähnlichem Wege. Sowohl von concentrirter Salzsäure als auch durch concentrirte Schwefelsäure wird es mit rother Farbe aufgenommen, welche beim Verdünnen mit Wasser in gelb umschlägt.

Löst man das Dioxyphenazin in verdünnter Kalilauge, so löst sich dasselbe mit gelber Farbe auf. Versetzt man die Lösung mit salpetersaurem Silber, so scheidet sich das Silbersalz in Form voluminöser rother Flocken aus.

Ein Versuch, vermittelst des Silbersalzes und Jodmethyl im zugeschlossenen Rohr einen Aether darzustellen, schlug fehl.

Diacetyldioxyphenazin.



Dieses Diacetylderivat wurde bereits von Fischer und Hepp dargestellt.

Kocht man ein Gemisch von 1 gr. Dioxyphenazin mit 3 gr. entwässertem essigsaurem Natrium und 15 gr. Essigsäureanhydrid, so löst sich dasselbe mit gelber Farbe auf. Beim Eingiessen in Wasser scheiden sich lange, gelblichweise Nädelchen des Diacetylderivat's ab. Dieselben wurden abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol, nach vorhergehendem Kochen, mit Thierkohle umkrystallisirt. Sie zeigten dann einen Schmelzpunkt von 226°.

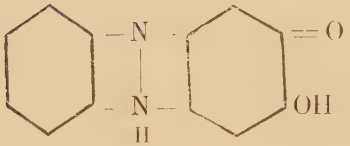
0,0345 gr. Substanz gaben bei 20° und 732 mm. Druck 11,4 ccm. Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
9,86 %	9,55 %

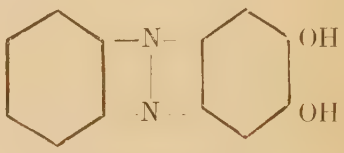
Behandelt man das Diacetyldioxyphenazin mit Kalilauge unter Erwärmen, so verseift sich dasselbe und beim Ansäuern fällt das Dioxyphenazin aus.

Diese verhältnissmässig leichte Verseifbarkeit ist ein Beweis für die oben angeführte Constitutionsformel des Dioxyphenazin's; man könnte nämlich demselben zweierlei Formeln zuschreiben:

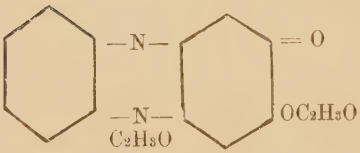
I

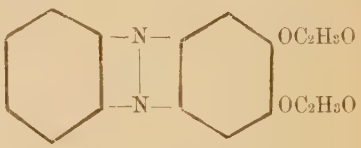


II



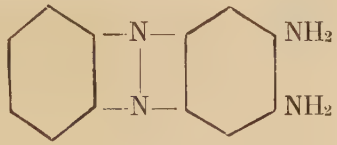
und entsprechend das Diacetylderivat:





Für die Formel II sprechen jedoch mehrere Gründe, und zwar die verhältnissmässig leichte Verseifbarkeit, welche im Falle die Formel I die richtige wäre, nur sehr schwer eintreten würde. Auch gelang es mir nicht, ein Diazin zu erhalten. Weiters spricht auch hiefür die Uebereinstimmung der Eigenschaften des von mir dargestellten Dioxyphenazin's und seines Diacetylderivates, mit dem von Fischer und Hepp auf einem anderen Wege dargestellten, welchem nur die Formel II zukommen kann, da

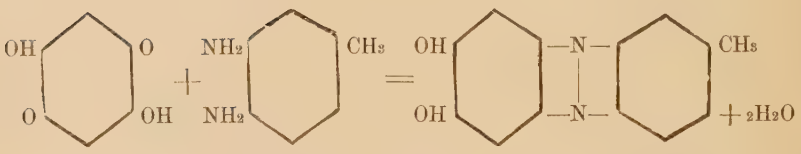
die genannten Forscher es aus dem Diamidophenazin von der bewiesenen Constitutionsformel



darstellten.

Dioxychinon und o-Toluylendiamin.

Dioxytoluphenazin.



Zur Darstellung dieses Körpers wurde ein ähnlicher Weg eingeschlagen, wie zum Dioxyphenazin. Die wässrige Lösung des o-Toluylendiamins wurde mit der alkoholischen Lösung des Dioxychinon's vermischt. Auch hier trat sofort eine intensive Rothfärbung ein, und nach längerem Stehen scheiden sich schön rothe Nädelchen des Azin's aus. Dieselben wurden mehrmals aus Alkohol und Essigäther umkrystallisirt. Sie enthalten ein Molecül Krystallwasser, welches sie erst gegen 110° langsam verlieren. Dabei wandeln sich die rothen Krystalle in gelbbraun gefärbte um.

Man erhält auch das Dioxytoluphenazin in Form der gelbbraunen Krystalle, also ohne Krystallwasser, wenn man die alkoholischen Lösungen beider Componenten mit einander vermischt. Diese gelbbraunen Krystalle sind

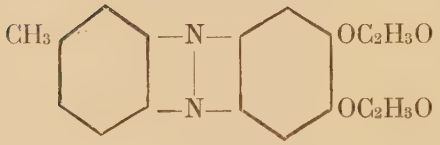
in Alkohol schwieriger löslich, setzt man jedoch ihrer alkoholischen Lösung Wasser zu, so erhält man wieder die rothe Modification. Das Dioxytoluphenazin ist in Alkohol, Essigäther, Eisessig, Ammoniak, Alkalien wie auch in Säuren löslich. Letzteres beweist den basischen und phenolartigen Charakter dieses Körpers. Derselbe sublimirt ebenfalls sehr leicht beim Erwärmen gegen 200°. Sein Schmelzpunkt liegt über 265°.

0,1920 gr. Substanz gaben 0,4490 gr. Kohlensäure und 0,0950 gr. Wasser.

0,1360 gr. Substanz gaben bei 20° und 734 mm. Druck $14^2/_{10}$ gr. ccm. Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{10}N_2O_2 + H_2O$	
C = 63,93 %	63,75 %
H = 4,91 %	5,4 %
N = 11,47 %	11,61 %

Diacetyldioxytoluphenazin.



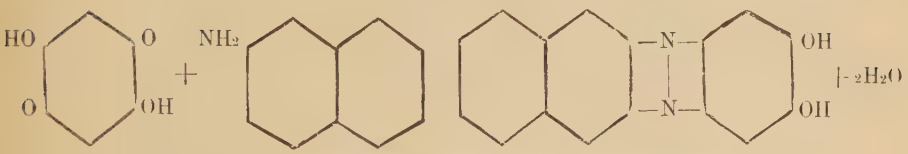
Kocht man ein Gemisch von 1 gr. Dioxytoluphenazin mit 3 gr. entwässertem essigsaurem Natrium, und 10 gr. Essigsäureanhydrid, so löst sich das Azin mit gelber Farbe auf. Beim Eintragen in Wasser scheiden sich lange gelblichweisse Nädelchen des Diacetylderivats aus. Dieselben wurden aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und zeigten dann einen Schmelzpunkt bei 160°.

0,1235 gr. Substanz bei 15° und 746,4 mm. Druck, 10,2 ccm. Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{17}H_{11}N_2O_4$	
N = 9,03 %	9,50 %

Behandelt man das Diacetylderivat mit Natronlauge unter Erwärmen, so tritt auch hier Verseifung ein.

Dioxychinon und o-Naphtylendiamin.



Das zur Darstellung dieses Körpers nöthige Naphtylendiamin stellte ich mir auf folgendem Wege her. Durch Combination der Diazobenzolsulfosäure mit β-Naphtylamin wurde die Sulfosäure des Diazobenzol-β-Naphtylamin erhalten. Dieselbe wurde mit Zinnchlorür und Salzsäure bei Gegenwart metallischen Zinn's reduzirt. Dadurch spaltet sich die Sulfanilsäure ab.

Durch Einleiten von Salzsäuregas in die reduzirte Lösung fällt das salzsaure Diamin mit etwas Sulfanilsäure aus. Durch mehrfaches Auflösen in Wasser und Wiederausfällen mit Salzsäuregas wurde das salzsaure Diamin von der anhängenden Sulfanilsäure befreit.

Vermengt man die alkoholischen Lösungen des Diamins und des Dioxychinons, so tritt eine Rothfärbung ein, und nach kurzer Zeit scheidet sich das Azin aus. Zur Reinigung wurde es in Alkohol wieder gelöst, mit Thierkohle gekocht und hernach erhält man es in Form kleiner rothbrauner Nädelchen, welche bei 100° getrocknet

wurden. Der Schmelzpunkt liegt hier ebenfalls sehr hoch über 280°.

0,1375 gr. Substanz gaben 0,3710 gr. Kohlensäure und 0,0520 gr. Wasser.

0,1485 gr. Substanz gaben bei 19° und 734,2 mm. Druck 14,4 ccm. Stickstoff.

Berechnet: für $C_{16}H_{10}N_2O_2$	Gefunden:
C = 73,28 %	73,52 %
H = 3,81 %	4,12 %
N = 10,69 %	10,00 %

Das Dioxynaphtophenazin ist in Alkohol schwer löslich, ebenso in Essigäther, Eisessig, leichter löslich jedoch in Benzol, Anilin.

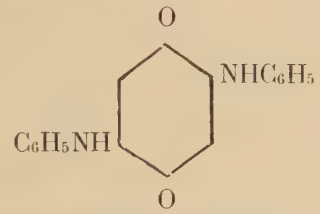
Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit prachtvoller violetter Farbe aufgenommen, welche jedoch beim Verdünnen mit Wasser sofort in gelb übergeht.

Es besitzt ebenfalls die Eigenschaft leicht zu sublimiren.

Es wurden mehrfache Versuche gemacht, ein Acetylderivat dieses Körpers darzustellen, jedoch gelang mir das nicht. Trotz längerem Kochen greift Essigsäureanhydrid das Dioxynaphtophenazin nicht an, beim Eingiesen in Wasser schied sich stets das unveränderte Azin wieder aus.

Dioxychinon und p-Phenylendiamin.

Nietzki und Schmidt erhielten durch Kochen des Dioxychinons mit Anilin einen Körper, welcher an der Stelle der beiden Hydroxylgruppen den Anilinrest enthält, das Chinondianilid, welchem die genannten Forscher folgende Constitution geben:

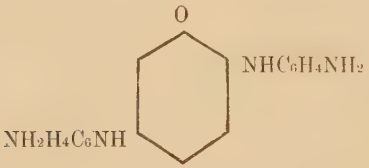


Ich hoffte zu einem ähnlich zusammengesetzten Körper zu gelangen durch Einwirkung des p-Phenylendiamin's auf das Dioxychinon. Zu diesem Zwecke erwärmte ich das Gemisch der alkoholischen Lösungen beider Körper längere Zeit auf dem Wasserbade. Gleich beim Zusammengiessen derselben trat eine Rothfärbung ein, bald jedoch schied sich ein rother krystallinischer Körper aus. Derselbe wurde abfiltrirt, und da er sich in Alkohol als unlöslich erwies, mit Alkohol ausgewaschen. Ich versuchte nun den Körper umzukrystallisiren, jedoch konnte ich kein geeignetes Lösungsmittel finden, da er in kaltem und heissem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol ganz

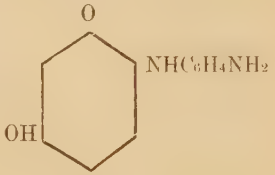
unlöslich ist. Eisessig löst nur eine geringe Menge auf, ebenso concentrirte Salzsäure, welche sich dabei roth färbt. Zur Analyse stellte ich mir daher den Körper aus reinem Material her.

Dem Körper kommen zwei Constitutionsformeln zu, je nachdem nur eine oder beide Hydroxylgruppen ersetzt werden:

I



II



Wie die nachfolgende Analyse zeigt, ist nur ein Rest des Paraphenylendiamin's eingetreten, trotzdem bei der Darstellung des Körpers auf 1 Molecül Dioxychinon, 2 Molecüle des p-Phenylendiamin's genommen wurden:

0,1135 gr. Substanz gaben 0,2580 gr. Kohlensäure, und 0,0495 gr. Wasser.

0,1600 gr. Substanz gaben bei 19° und 732,2 mm. Druck 16,4 ccm. Stickstoff.

Berechnet auf:	Berechnet auf:
$C_6H_2O_2(C_6H_4NH_2\rangle_2$	$C_6H_2O_2OH(NHC_6H_4NH_2)$
C = 67,50 %	62,60 %
H = 5,00 %	4,34 %
N = 17,50 %	12,17 %

Gefunden:

C = 61,95 %

H = 4,85 %

N = 11,59 %

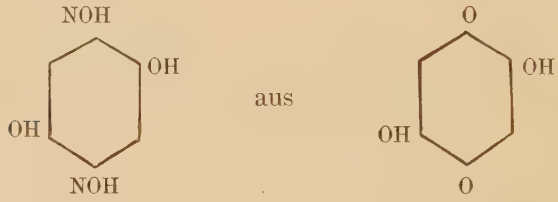
Dieser Körper verliert beim Trocknen die schön rothe Farbe, und wird dunkelroth. Sein Schmelzpunkt liegt über der mit dem Quecksilberthermometer bestimmbaren Temperatur.

Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit rothbrauner Farbe aufgenommen.

Versuche, den Körper mittelst Essigsäureanhydrid zu acetyliren, schlugen fehl, da derselbe nicht angegriffen wird.

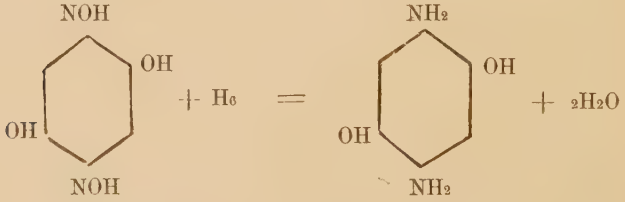
Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf p-Dioxychinon.

In den Berliner Berichten XXI, 2374 veröffentlichten seiner Zeit Nietzki und Schmidt, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Dioxychinon die beiden Oximgruppen an die Stelle der Chinonsauerstoffe treten, somit dem Dioxychinondioxim die nachfolgende Formel zukäme:



p. Diochychinon.

Als nun Schmidt das Dioxim reduzirte, erhielt er ein Dioxydiamidobenzol, welches er der Constitution gemäss, als Diamidohydrochinon ansah:



Er stellte dann einige andere Derivate davon her, welche er, von der gemachten Voraussetzung ausgehend,

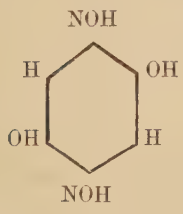
als Hydrochinonderivate beschrieb, stets jedoch die auffallende Aehnlichkeit mit den entsprechenden Resorcinderivaten betonend.

F. Kehrmann und Tiessler, welche sich ebenfalls mit der Einwirkung des Hydroxylamin's auf Chinone beschäftigten, veröffentlichten im Journal für praktische Chemie 41, dass der Eintritt der Oximgruppe nicht an den Stellen, wo sich die Chinonsauerstoffe befinden, erfolgt, sondern in Metastellung zu einander, so dass nur ein Chinonsauerstoff und die dazu in Metastellung stehende Hydroxylgruppe durch die Oximgruppe ersetzt werde.

Die nachstehende Formel versinnlicht uns die Anschauungen über den Eintritt dieser Reaction:

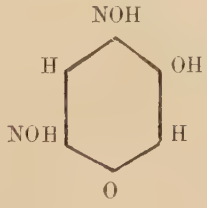
Nach Nietzki und Schmidt:

I

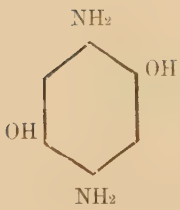


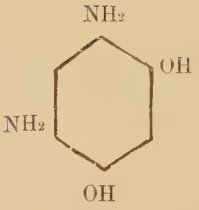
Nach Kehrmann und Tiessler:

II



Aus diesen Constitutionsformeln können wir auch leicht ersehen, dass bei der Reduction des Dioxim's nach Formel I ein Diamidohydrochinon, nach der Formel II ein Diamidoresorcin entstehen muss:





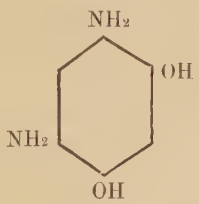
Auf Veranlassung des Herrn Professor Nietzki wiederholte ich die diesbezüglichen Untersuchungen Schmidt's und Kehrmann's über die Einwirkung des Hydrochinon's auf p-Dioxychinon.

Zu diesem Behufe stellte ich mir das Dioxychinondioxim nach der von Schmidt angegebenen Methode dar.

Ich schlemmte fein zertheiltes Dioxychinon mit Wasser auf, und setzte dann etwas mehr als die berechnete Menge salzsaures Hydroxylamin zu. Nach mehrstündigem Stehen setzten sich an den Gefässwänden kleine farblose Blättchen an, und innerhalb zwei bis drei Tagen war das ganze Dioxychinon umgewandelt.

Das erhaltene Dioxim wurde mit Zinnchlorür und Salzsäure, bei Gegenwart metallischen Zinn's, reduzirt, ein Theil des Zinn's mit Zink ausgefällt, und hierauf die filtrirte Lösung mit concentrirter Schwefelsäure und Alkohol versetzt. Es schied sich darauf das schwefelsaure Diamin ab. Dasselbe wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt. Gleichzeitig wurde ebenfalls nach der

Schmidt'schen Vorschrift aus Phenyldisazoresorcin durch Reduction das Diamidoresorcin von Typke mit der Constitutionsformel



dargestellt und ebenfalls in schwefelsaures Salz umgewandelt.

Die beiden Diamine zeigten sowohl in der Krystallform als auch in den Löslichkeitverhältnissen grosse Aehnlichkeit. Sie liessen sich beide in ganz gleich aussehende Diimidoverbindungen bei der Oxydation mit Luft, bei Gegenwart von Ammoniak, verwandeln.

Aus den Imidoverbindungen liess sich ganz glatt durch Behandlung mit Kalilauge das Dioxychinon-Kali darstellen.

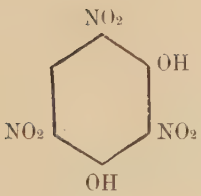
Um nun zu entscheiden, ob die beiden Amine identisch oder verschieden sind, stellte ich mir die Tetraacetylderivate her. Beide Diamine wurden auf dieselbe Weise behandelt. Beim Erwärmen mit wasserfreiem, essigsaurem Natrium und Eisessig lösten sie sich ganz leicht auf, beim Eingiessen in Wasser schieden sich, nachdem der Ueber-

schuss des Essigsäureanhydrid's sich gelöst hatte, lange farblose Nadeln aus.

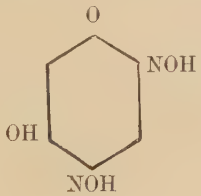
Sie wurden in heissem verdünntem Alkohol gelöst, und schieden sich wieder beim Erkalten aus. Sie wurden bei 100° getrocknet und ihr Schmelzpunkt gleichzeitig bestimmt. Derselbe war bei beiden genau der gleiche, nämlich bei 170°, was für die Identität der beiden Tetraacetylderivate spricht.

Als weiteren Nachweis der Stellung der Oximgruppen wurde, wie auch Kehrmann angibt, die Darstellung der Styphninsäure, also das Trinitroresorcin aus dem Diamin versucht. Es wurden 1 gr. des Diamin's mit der dreifachen berechneten Menge Salpetersäure vom sp. Gew. 1,54 auf circa 40—50 erwärmt. Die Nitrirung gieng nicht sehr glatt vor sich. Beim Eingiessen in Wasser schied sich ein gelber Körper aus, welcher aus Alkohol umkrystallisirt, lange gelb gefärbte Nadeln darstellte. Sein Schmelzpunkt liegt bei 175°. Die Uebereinstimmung des Schmelzpunktes, sowie der ganze Habitus der Krystalle sprachen dafür, dass das erhaltene Nitroproduct Styphninsäure sei.

Styphninsäure kann sich jedoch nur dann bilden, wenn das nitrirte Diamin ein Resorcinderivat ist, wie es die nachstehende Formel zeigt:

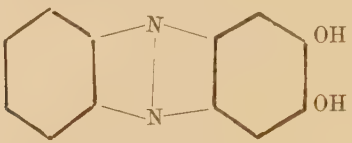


Es sprechen somit, wenn wir die Resultate zusammenfassen, zwei wichtige Gründe dafür, dass der Eintritt der Oximgruppen bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Dioxychinon in Metastellung erfolgt. Der erste Grund ist die bewiesene Identität des Tetraacetylderivates des Typke'schen Diamidoresorcin's und des bei der Reduktion des Dioxim's erhaltenen Diamin's, und der zweite ist die Bildung der Styphninsäure bei der Nitrirung desselben Diamin's. Es kommt daher dem Dioxychinondioxim die nachstehende Constitutionsformel zu:



Zusammenstellung der Resultate.

I. Durch Einwirkung des o-Phenylendiamin's auf Dioxychinon entsteht das Dioxyphenazin von der Constitutionsformel:



Dasselbe erwies sich als identisch mit dem von Fischer und Hepp dargestellten.

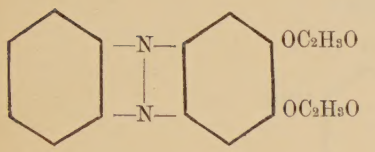
II. Dasselbe liefert zwei Reihen von Salzen, die zweisäurigen sind roth, die einsäurigen gelb gefärbt.

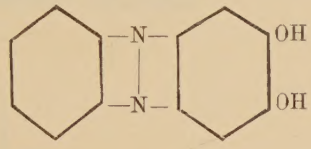
III. Als phenolartiger Körper liefert es mit Basen Salze, z. B. ein Silbersalz.

IV. Ein Versuch aus dem Silbersalz und Jodmethyl ein Aether darzustellen, schlug fehl.

V. Mit entwässertem essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid liefert es ein Diacetylderivat. Dieses lässt sich leicht verseifen, und erwies sich als identisch mit dem von Fischer und Hepp dar-

gestellten. Daher kommt ihm, resp. dem Dioxyphenazin die Constitutionsformel:





zu.

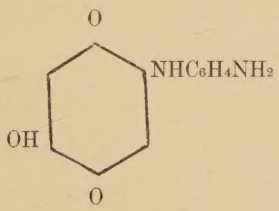
VI. Aus o-Toluylendiamin und Dioxychinon entsteht das Dioxytoluphenazin. Dasselbe zeigt ebenfalls sauren und basischen Charakter.

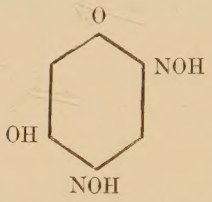
VII. Mit Essigsäureanhydrid gekocht, giebt es ein Diacetylderivat.

VIII. Mit o-Naphtylendiamin giebt das Dioxychinon das Dioxynaphtonazin.

IX. Dasselbe liefert kein Acetylderivat.

X. Dioxychinon und p-Phenylendiamin wirken auf einander ein, und es entsteht ein Körper von folgender Constitution:



XI. Ein Acetylderivat konnte nicht erhalten werden.

XII. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf p-Dioxychinon entsteht ein Dioxychinondioxim von folgender Constitution: